

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年9月22日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/088653 A1

(51) 国際特許分類⁷:

H01B 12/06, 13/00

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/003264

(22) 国際出願日:

2004年3月12日 (12.03.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 財団法人国際超電導産業技術研究センター (INTERNATIONAL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY CENTER, THE JURIDICAL FOUNDATION) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階 Tokyo (JP). 昭和電線電纜株式会社 (SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 青木 裕治 (AOKI,Yuji) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内 Kanagawa (JP). 高橋 保夫 (TAKAHASHI,Yasuo) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内 Kanagawa (JP). 長谷川 隆代 (HASEGAWA,Takayo) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 守谷 一雄 (MORIYA,Kazuo); 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3丁目1番13号 ロツツ和輿ビル 守谷・渡部内外特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— すべての指定国ための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v))

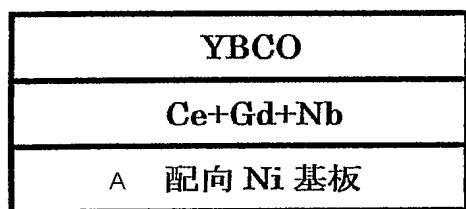
添付公開書類:

— 國際調査報告書
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

[結果有]

(54) Title: RARE EARTH OXIDE SUPERCONDUCTOR AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 希土類系酸化物超電導体及びその製造方法



(57) Abstract: RE superconductive layer excelling in J_c and T_c is formed on an interlayer capable of preventing cracking and diffusion of substrate-constituting Ni element into YBCO layer and excelling in crystallinity and surface smoothness. The interlayer is formed by coating a surface of metal substrate with a mixed solution composed of an organometallic acid salt of cerium, an organometallic acid salt of a solid solution formation element capable of forming a solid solution with cerium and an organometallic acid salt of a charge compensation element capable of compensating for a charge mismatch attributed to a difference between the electron valences of respective ions of cerium and the solid solution formation element and subsequently carrying out heat treatment in a reducing atmosphere of 900 to 1200°C whose pressure ranges from 0.1 Pa to below atmospheric pressure. Thereafter, a rare earth oxide superconductive layer is formed on the interlayer.

(57) 要約: クラックの発生及び基板を構成するNi元素のYBCO層への拡散を防止し、かつ結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層上に J_c 及び T_c に優れたRE系超電導層を形成する。金属基板の表面上に、セリウムの有機金属酸塩、セリウムと固溶体を形成する固溶体形成元素の有機金属酸塩及びセリウムと前記固溶体形成元素のそれぞれのイオンの電子価数の相違による電荷の不整合を補償する電荷補償元素の有機金属酸塩からなる混合溶液を塗布した後、0.1Pa～大気圧未満の圧力範囲及び900～1200°Cの温度範囲の還元性雰囲気中で熱処理を施して中間層を形成し、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成する。

WO 2005/088653 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

希土類系酸化物超電導体及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、酸化物超電導体及びその製造方法に係り、特に超電導マグネット、超電導ケーブル等の機器への使用に適したテープ状の希土類系酸化物超電導体及びその製造方法の改良に関する。

10 背景技術

希土類 123 系酸化物超電導体 (RE-123 系超電導体) は液体窒素温度における磁場特性が、Bi 系超電導体に比べて優れているため、実用的な高い臨界電流密度 (J_c) を高磁場中において実現することが可能であり、この線材の実用化に成功すれば、高温領域での優れた特性に加えて、貴金属である銀を使用しない製法が可能であること及び冷媒に液体窒素を使用できることから冷却効率が数十～数百倍に向上するため、経済的に極めて有利である。この結果、従来経済性の面から適用不可能であった機器に対しても超電導線材を利用することが可能となり、超電導機器の用途及び市場が大幅に拡大することが予測される。

RE-123 系超電導体 (特に Y-123 系超電導体、 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ のモル比) の結晶系は斜方晶であり、このため、通電特性において材料の特性を発揮させるためには、結晶の CuO 面を揃えるだけでなく、面内の結晶方位をも揃えることが要求される。その理由は、僅かな方位のずれが双晶粒界を発生させ、通電特性を低下させるためである。

上記の Y-123 系超電導体の結晶の面内配向性を高め、かつ面内の方位を揃えながら線材化する製法は、薄膜の作製法と規を同一にしている。即ち、テープ状金属基板の上に面内配向度と方位を向上させた中間層を形成し、この中間層の結晶格子をテンプレートとして用いることによって、Y-123 系超電導体の結晶の面内配向度と方位を向上させることができる。

さらに、超電導体の J_c は、中間層の結晶性と表面平滑性に依存しており、下

地の状態に応じて敏感にその特性が大きく変化することが判明している。

上記のテープ状金属基板の上に面内配向した中間層を形成した 2 軸配向金属基板の製造技術として、SOE (Surface-Oxidation Epitaxy : 表面酸化エピタキシー) 法、ISD (Inclined substrate deposition) 法、IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法と RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 法が知られており、無配向又は配向金属テープ上に面内配向度と方位を向上させた中間層を形成することにより、 10^6 A/cm^2 を超える J_c を有する Y-123 系超電導線材が多く報告されている。

この内、IBAD や RABiTS 法における中間層の形成は、PLD (Pulse Laser Deposition) 法等の気相法による真空プロセスを使用しており、IBAD 法ではハステロイ/YSZ/Y₂O₃ の組み合わせが、一方、RABiTS 法では Ni/CeO₂/YSZ/CeO₂ 等の組み合わせが一般的に 2 軸配向金属基板として用いられており、緻密で平滑な中間層膜を得ることができるという利点を有する (例えば、非特許文献 1 参照。)。

上記の中間層の材料については、種々検討が行なわれており、この中でも CeO₂ 中間層は YBCO 層 (Y-Ba-Cu-O 系超電導層) との結晶格子の整合性がよく、かつ YBCO 層との反応性が小さいため最も優れた中間層の一つとして知られており、数多くの結果が報告されている。

上記のように、金属基板上に YBCO 層を形成する場合、中間層として CeO₂ は優れた性質を有するが、CeO₂ 膜は金属基板との熱膨張の相違等によりクラックが発生し易く厚膜化できないため、上述の RABiTS 法のように YSZ (イットリウム安定化ジルコニア) 等の中間層を金属基板との間に介在させ、この上に YBCO 層を形成する必要があつた。

本発明者等は、上記の難点を解決するために、金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素の 1 種または 2 種以上の元素を含有したセリウム系酸化物からなる中間層、例えば、CeO₂ と Gd₂O₃ の間で生成する固溶体を MOD (Metal Organic Deposition Processes : 有機金属塗布熱分解) 法により形成し、この中間層上に希土類系酸化物超電導層 (RE 系超電導層) を形成することにより、クラックの発生を防止し、かつ結晶性及び表面平滑性に優れ、かつ低温合成可能な中間層上

に超電導特性に優れた RE 系超電導層を形成することに成功した（特願 2003-129368、特願 2003-129369 参照）。

しかしながら、上記の中間層層上に MOD 法で形成した YBCO 層は、本来 YBCO 層が有する 90K の臨界温度 (T_c) より 10K 程度低い T_c を示すことが判明した。

5 この理由は、基板中の Ni 元素が超電導層中に拡散し、RE-123 系超電導体を構成する Cu 元素と置換することに起因する。

従って、金属基板上の中間層を、セリウムに希土類元素の 1 種または 2 種以上の元素を含有したセリウム系酸化物、例えば、Ce-Gd-O 中間層を MOD 法により形成した場合には、格子整合性、即ち、結晶性及び表面平滑性に優れ、クラック 10 の発生を防止した中間層を得ることができるが、基板を構成する元素の拡散抑制効果の点では改善の余地があることが判明した。

【非特許文献 1】

A.Goyal at el., *Physica C*, 357-360 (2001) 903.

15 発明の開示

本発明は、上記の難点を解決するためになされたもので、クラックの発生を防止し、かつ基板を構成する元素が超電導層中に拡散することを防止して、面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層を金属基板上に焼成し、この中間層上に J_c 及び T_c に優れた RE 系超電導層を形成するようにした希土類 20 系酸化物超電導体 (RE 系超電導体) 及びその製造方法を提供することをその目的とする。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の第 1 の態様の実施例の希土類系酸化物超電導体の断面図である。 25 図 2 は本発明の第 2 の態様の実施例の希土類系酸化物超電導体の断面図である。 図 3 は本発明の第 3 の態様の実施例の希土類系酸化物超電導体の断面図である。 図 4 は本発明の第 2 の態様の実施例の希土類系酸化物超電導体の断面における Ni 元素の分布を示すグラフである。 図 5 は本発明の第 2 の態様の実施例の希土類系酸化物超電導体の断面における

Ce 元素及び Gd 元素の分布を示すグラフである。

図 6 は本発明の第 2 の態様の実施例の希土類系酸化物超電導体の断面における Nb 元素の分布を示すグラフである。

5 発明を実施するための最良の形態

以上の問題を解決するために、本発明の第 1 の態様である RE 系超電導体は、金属基板の表面上に、セリウム及びセリウムと固溶体を形成する固溶体形成元素からなる第 1 中間層並びにセリウム及びセリウムと前記固溶体形成元素のそれぞれのイオンの電子価数の相違による電荷の不整合を補償する電荷補償元素からなる第 2 中間層を順次設けて形成した中間層上に RE 系超電導層を形成するようにしたものである。

この場合の超電導体の構造は、例えば、図 1 に示すように、Ni 基板/Ce-Gd 第 1 中間層/Ce-Nb 第 2 中間層/YBCO 層のように示される。

また、本発明の第 2 の態様である RE 系超電導体は、第 1 の態様における第 2 中間層を、セリウム、上記の固溶体形成元素及び上記の電荷補償元素により形成するようにしたものである。

この場合の超電導体の構造は、例えば、図 2 に示すように、Ni 基板/Ce-Gd 第 1 中間層/Ce-Gd-Nb 第 2 中間層/YBCO 層のように示される。

さらに、本発明の第 3 の態様である RE 系超電導体は、金属基板の表面上に、セリウム、セリウムと上記固溶体形成元素及び上記電荷補償元素により形成した中間層上に RE 系超電導層を形成するようにしたものである。

この場合の超電導体の構造は、例えば、図 3 に示すように、Ni 基板/Ce-Gd-Nb 中間層/YBCO 層のように示される。

以上の発明において、固溶体形成元素は、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La 又は Er のいずれか 1 種又は 2 種以上の希土類元素が、一方、電荷補償元素としては、Bi、Nb、Sb、Ta 又は V のいずれか 1 種又は 2 種以上の元素が用いられる。

以上の RE 系超電導体は、以下の本発明の第 4 ～ 第 6 の態様である RE 系超電導体の製造方法により製造される。

即ち、本発明の第4の態様であるRE系超電導体の製造方法は、金属基板の表面上に、セリウムの有機金属酸塩及びセリウムと固溶体を形成する(Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La又はEr)から選択されたいずれか1種又は2種以上の固溶体形成元素の有機金属酸塩からなる混合溶液を塗布後仮焼して第1塗布層を形成した後、この第1塗布層上にセリウムの有機金属酸塩及びセリウムと前記固溶体形成元素のそれぞれのイオンの電子価数の相違による電荷の不整合を補償する(Bi、Nb、Sb、Ta又はV)から選択されたいずれか1種又は2種以上の電荷補償元素の有機金属酸塩からなる混合溶液を塗布して第2塗布層を形成し、次いで0.1Pa～大気圧未満の圧力範囲及び900～1200°Cの温度範囲の還元性霧囲気中で熱処理を施して中間層を形成した後、この中間層上にRE系超電導層を形成するようにしたものである。

また、本発明の第5の態様であるRE系超電導体の製造方法は、第4の態様における第2塗布層を、セリウムの有機金属酸塩、前記固溶体形成元素の1種又は2種以上の固溶体形成元素の有機金属酸塩及び前記電荷補償元素の1種又は2種以上の有機金属酸塩からなる混合溶液を塗布して形成するようにしたものである。

さらに、本発明の第6の態様であるRE系超電導体の製造方法は、金属基板の表面上の中間層を、セリウムの有機金属酸塩、セリウムと前記固溶体形成元素の1種又は2種以上の有機金属酸塩及び前記電荷補償元素の1種又は2種以上の有機金属酸塩からなる混合溶液を塗布した後、0.1Pa～大気圧未満の圧力範囲及び900～1200°Cの温度範囲の還元性霧囲気中で熱処理を施して形成するようにしたものである。

本発明のRE系超電導体及びその製造方法によれば、金属基板の表面上に、セリウム(有機金属酸塩)、セリウムと固溶体を形成する固溶体形成元素(有機金属酸塩)及びセリウムと固溶体形成元素の電子価数の相違による電荷の不整合を補償する電荷補償元素(有機金属酸塩)を用いて、中間層を形成し、この中間層上にRE系超電導層を形成したことにより、中間層におけるクラックの発生を防止することができ、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層を金属基板上に形成することができるとともに、基板を構成する元素の拡散を抑制して中間層上にJc及びTcに優れたRE系超電導層を形成することが可

能となる。

本発明の RE 系超電導体及びその製造方法においては、金属基板の表面上に中間層及び希土類系酸化物超電導層が形成されるが、この中間層には、超電導体と反応性が小さく、結晶格子間隔の差の割合（ミスフィット）が小さいこと、さらに下地の金属元素の拡散を防ぐ機能が求められる。この観点から中間層に適する結晶構造としては、萤石構造、希土類—C 構造またはパイクロア構造のいずれかの結晶構造が選択される。また、Ce と希土類元素との固溶体を形成することにより、従来の CeO_2 単層で生じていたクラックの発生が抑えられる。

このとき、Y-123 系超電導体結晶の a 軸の格子定数 3.88 \AA と上記酸化物結晶格子の間のミスフィットは 8% 以下となるが、このミスフィットは組成により変動し、可能であれば 1% 以下であることが望ましい。

本発明の第 1 及び第 2 の態様における第 1 中間層中の固溶体形成元素量、第 1 の態様における第 2 中間層中の電荷補償元素量、第 2 の態様における第 2 中間層中の固溶体形成元素と電荷補償元素の総量又は第 3 の態様における中間層中の固溶体形成元素と電荷補償元素の総量は、それぞれ金属含有量で 5～60mol% であることが望ましい。

また、第 4 及び第 5 の態様における第 1 塗布層中の固溶体形成元素量、第 4 の態様における第 2 塗布層中の電荷補償元素量、第 5 の態様における第 2 塗布中の固溶体形成元素と電荷補償元素の総量又は第 6 の態様における中間層中の固溶体形成元素と電荷補償元素の総量も、同様に、それぞれ金属含有量で 5～60mol% であることが望ましい。

上記の態様において、单一層の中間層又は塗布層中の固溶体形成元素の含有量が 5 mol% 未満ではクラック発生の防止効果が小さく、60mol% を超えると YBCO 層及び金属基板との反応性が高くなるため、中間層としての効果が小さくなるためである。特に、固溶体形成元素の添加量が金属含有量で 5～40mol% であることが好ましい。この固溶体形成元素は +3 の電荷をもつ希土類元素であり、クラックの発生を防止する他、 CeO_2 の Ce と固溶体を形成し、結晶化の反応処理において融点あるいは結晶化温度を下げる機能を果たす。

従って、单一層の中間層又は塗布層中の電荷補償元素も金属含有量で 5～

60mol%であることが望ましい。この電荷補償元素は+5の電荷を有し、結晶中のCeイオンの価数と固溶体形成元素のイオン価数の相違によって生ずる電荷の不整合を補償し、酸化物膜中のイオン拡散を抑制する。

また、単一層の中間層又は塗布層中に固溶体形成元素と電荷補償元素が共存する場合には、固溶体形成元素に対する電荷補償元素のモル比は、電荷補償元素／固溶体形成元素≤1.2であることが望ましい。

中間層を2層に形成する場合には、第1層を塗布後に仮焼する必要があるが、この仮焼後に本焼（結晶化熱処理）を施してもよい。

中間層は、0.1Pa～大気圧未満の圧力範囲及び900～1200°Cの温度範囲の還元性雰囲気中で焼成することにより形成され、次いで、この中間層上にRE系超電導層が形成される。この場合において、中間層を、10～500Paの圧力範囲及び950～1150°Cの温度範囲の還元性雰囲気中での焼成により形成することが、より好ましい。

上記の圧力が0.1Pa未満の焼成では膜がエピタキシャル成長する前にランダムな結晶化を生じてしまい、中間層の配向性が著しく低下する。特に、10～500Paの範囲で焼成することにより結晶化時の熱処理温度を低温化させることができ、1000°C以下の低温で中間層を焼成することが可能となる。

また、中間層の焼成温度が900°C未満の温度では、2軸配向膜を得ることが困難となり、また1200°Cを超えると焼成時に膜が分解し目的の酸化物を得ることが困難になるためである。

中間層の形成方法としては、液相プロセスを介した種々の成膜法の使用が可能であるが、製造の容易さ及び製造速度の点からMOD法を採用することが好ましい。MOD法は、非真空プロセスで製造する方法として知られており、本発明の場合、中間層を構成するセリウム、固溶体形成元素及び／又は電荷補償元素を所定のモル比で含むトリフルオロ酢酸塩（TFA塩）を始めとするオクチル酸塩、ナフテン酸塩等の混合溶液を基板上に塗布した後、仮焼する。

MOD法による中間層の焼成は、上記の減圧下で行うことにより、結晶化温度を低下させることができ、低温で中間層を焼成することが可能となる。このことは金属テープを基板とする場合、下地金属元素が中間層内部へ拡散する速度を低

下させる点で有効である。

金属基板としては、Ni、Agあるいはこれらの合金等、例えば、Ni—V や Ni—W 合金等からなる 2 軸配向金属テープや無配向の Ni、Ag あるいはこれらの合金等や SUS、ハステロイ、インコネルなどの耐熱合金からなる金属テープを用いる

5 ことができる。

また、Ni または Ni 基合金等からなる金属基板に直接中間層を形成する場合、焼成時の雰囲気は Ar、N₂ ガス中に H₂ を 0.1～10% 加えた還元性雰囲気ガスを使用することが好ましい。H₂ 濃度 0.1% 未満で成膜した場合には、Ni 表面に NiO が生成して中間層膜がエピタキシヤル成長することを著しく阻害し、また、10%

10 を超えた場合には、ガスの還元力が強くなり過ぎるため目的とする酸化物が得られなくなるためである。

上述のように、MOD 法で形成した中間層と金属テープとの間に、PLD 法やスパッタ法などの気相プロセスを用いて成膜した 0.2 μm 以下の配向制御及び拡散防止層を設けることもでき、さらに、MOD 法で作製した中間層の上に CAP 層と

15 して 0.2 μm 以下の CeO₂、Ce—RE—O 膜を PLD またはスパッタ法で成膜して表面の平滑性を向上させることも有効である。

また、MOD 法により中間層膜の前駆体膜を金属基板表面へ塗布する回数は、何等制限されず、所望の膜厚を得るために塗布—仮焼（乾燥）の処理を複数回実施する手法を採用することもできる。即ち、塗布回数にかかわらず、形成された

20 中間層前駆体膜中の電荷バランスが補償されていればよい。

以上のようにして金属基板上に形成した中間層上に、超電導層を形成する方法としては、パルスレーザー堆積（PLD）法、e-beam 蒸着等の物理蒸着法、化学気相堆積（CVD）法等の化学蒸着法等の気相プロセスや中間層と同様に MOD 法等の液相プロセスを介した成膜法など様々な方法でその成膜が可能である。

25 特に、本発明による中間層は、上記超電導層の形成方法の内、TFA を仮焼した前駆体（TFA-MOD 法）や e-beam や PLD などで F を含有した前駆体（ex-situ 法）をテープ表面に成膜した後、これを本焼して YBCO 膜を形成する方法に対して非常に有効である。これらのプロセスにおいては、前駆体膜に F を含んでおり、かつ焼成時に水蒸気を使用するため、仮焼および本焼成時に HF が発生し、従つ

て、中間層の耐酸性が問題となるが、本発明による中間層は Ce ベースの酸化物であるため耐酸性に優れている。

また、本発明における中間層は、クラックの発生を防止することができるため厚膜化が可能であり、上述の RABiTS 法のように多層構造の中間層を形成する必要がなく、セリウム系酸化物層上に希土類系酸化物超電導層を直接形成することができる。

(MOD 法による中間層及び YBCO 層の形成)

基板として配向 Ni 基板を用い、この基板上に中間層膜及び YBCO 膜を MOD 法により形成した。

原料として 0.2mol/L の金属濃度の各種有機金属化合物溶液を準備して、1 0mm×5mm の大きさの基板上にスピンドルコーティング法で塗膜を形成した。この時の回転数は 3000 r.p.m. とした。この中間層膜の前駆体膜を塗布した基板を Ar-H₂(2 %)の雰囲気中で仮焼して乾燥し、さらに還元性雰囲気中で焼成を行い基板上に中間層膜を形成した。

このようにして基板上に中間層膜を形成した後、この中間層膜上に TFA-MOD 法により YBCO 層を成膜し、次いで酸化性雰囲気中で 750°C×1hr の熱処理を施して超電導体を製造した。

実施例 1

原料溶液として Ce : Gd=7 : 3 のモル比のナフテン酸塩混合溶液を用いて、基板上にこの混合溶液を塗布後、300°Cで仮焼して第 1 中間層を形成した。次いで、この第 1 中間層上に Ce : Nb=7 : 3 のモル比のナフテン酸塩混合溶液を塗布後、10 Pa の圧力の Ar-2%H₂還元性雰囲気中で 1000°C×1 H の熱処理を施して中間層を形成した。この中間層膜上に TFA-MOD 法により YBCO 層を成膜した。

この中間層上に作製した YBCO 膜の臨界温度(Tc)は、85~88K を示した。

実施例 2

原料溶液として Ce : Gd=6 : 4 のモル比のナフテン酸塩混合溶液を用いて、基板上にこの混合溶液を塗布後、300°Cで仮焼して第 1 中間層を形成した。次いで、この第 1 中間層上に Ce : Gd : Nb=6 : 2 : 2 のモル比のナフテン酸塩混合溶液を塗布後、20 Pa の圧力の Ar-2%H₂還元性雰囲気中で 1000°C×1 H の熱処理を施

して中間層を形成した。この中間層膜上に TFA-MOD 法により YBCO 層を成膜した。

この中間層上に作製した YBCO 膜の臨界温度(T_c)は、85～88K を示した。

実施例 3

5 原料溶液として $Ce : Gd : Nb = 90 : 5 : 5$ のモル比のナフテン酸塩混合溶液を用いて、基板上にこの混合溶液を塗布後、300°Cの温度で仮焼し、次いでこの上に $Ce : Gd : Nb = 70 : 20 : 10$ のモル比のナフテン酸塩混合溶液を塗布後、500 Pa の圧力の Ar-2%H₂還元性雰囲気中で 1000°C × 1 H の熱処理を施して中間層を形成した。この中間層膜上に TFA-MOD 法により YBCO 層を成膜した。

10 得られた中間層膜の面内配向性は仮焼条件による依存性は少なく、8～10deg. の範囲の FWHM を示した。この中間層上に作製した YBCO 膜の臨界温度(T_c)は、88K を示した。

実施例 4

原料溶液として $Ce : Gd = 90 : 10$ のモル比のナフテン酸塩混合溶液を用いて、
15 基板上にこの混合溶液を塗布後、300°Cで仮焼して第 1 中間層を形成した。次いで、この第 1 中間層上に $Ce : Gd : Nb = 70 : 20 : 10$ のモル比のナフテン酸塩混合溶液を塗布後、500 Pa の圧力の Ar-2%H₂還元性雰囲気中で 1000°C × 1 H の熱処理を施して中間層を形成した。この中間層膜上に TFA-MOD 法により YBCO 層を成膜した。

20 この中間層上に形成した YBCO 膜の臨界温度(T_c)は 88K、臨界電流密度(J_c)は 0.3MA/cm²を示した。また、中間層の FWHM は 7.6deg、YBCO 層の FWHM は 8.4deg を示し、良好な配向度を示した。

以上のようにして形成した中間層中の添加元素の分布を第 4 図～第 6 図に示した。ここで (A) は、中間層の表面の位置を示し、(B) は Ni 基板の表面の位置
25 を示している。

これらの図から明らかなように、中間層を Ce-Gd/Ce-Gd-Nb の 2 層構造とすることにより、基板を構成する Ni 元素が YBCO 層へ拡散することを防止することができ、良好な配向度を有する中間層及び YBCO 層を得ることが可能となり、その結果、優れた超電導特性を有する超電導体を製造することができる。

比較例 1

Ce : Gd : O=60 : 20 : 20 のモル比のナフテン酸塩混合溶液を調整し、基板上に塗布後、300°Cで仮焼した後、20 Pa の圧力の Ar-2%H₂ 還元性雰囲気中で 1000°C×1 H の本焼を行った。

5 上記中間層の上に形成した TFA-MOD 法による YBCO 膜の臨界温度(Tc)は、80K を示し、YBCO 超電導体の物性値である 90K より 10K 低い値を示した。

比較例 2

Ce : Gd : O=90 : 5 : 5 のモル比のナフテン酸塩混合溶液を調整し、基板上に塗布後、300°Cで仮焼した後、20 Pa の圧力の Ar-2%H₂ の雰囲気中で 1000°C×1 H の本焼を行った。

上記中間層の上に形成した TFA-MOD 法による YBCO 膜の臨界温度(Tc)は、70K を示し、YBCO 超電導体の物性値である 90K より 20K 低い値を示した。

以上の実施例及び比較例から明らかなように、セリウムに電荷補償元素である Nb を添加しない場合には、Tc が 70~80K であるのに対して、固溶体形成元素である Gd に電荷補償元素である Nb を添加した場合には、85~88K と全体的に Tc が向上している。この結果は、固溶体形成元素の添加による電荷の不足が電荷補償元素の添加により補償され、中間層におけるイオン拡散を低下させることにより、超電導層への Ni 元素の拡散が抑制されたことに基づくものと考えられる。

20 産業上の利用の可能性

本発明による希土類系酸化物超電導体は、超電導マグネット、超電導ケーブル等の機器への使用に適したテープ状の希土類系酸化物超電導体に有用である。

請求の範囲

1. 金属基板の表面上に、セリウム及びセリウムと固溶体を形成する固溶体形成元素からなる第1中間層並びにセリウム及びセリウムと前記固溶体形成元素のそれぞれのイオンの電子価数の相違による電荷の不整合を補償する電荷補償元素からなる第2中間層を順次設けて形成した中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成したことを特徴とする希土類系酸化物超電導体。
2. 金属基板の表面上に、セリウム及びセリウムと固溶体を形成する固溶体形成元素からなる第1中間層並びにセリウム、前記固溶体形成元素及びセリウムと前記固溶体形成元素のそれぞれのイオンの電子価数の相違による電荷の不整合を補償する電荷補償元素からなる第2中間層を順次設けて形成した中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成したことを特徴とする希土類系酸化物超電導体。
3. 金属基板の表面上に、セリウム、セリウムと固溶体を形成する固溶体形成元素及びセリウムと前記固溶体形成元素のそれぞれのイオンの電子価数の相違による電荷の不整合を補償する電荷補償元素により形成した中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成したことを特徴とする希土類系酸化物超電導体。
4. 固溶体形成元素は、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La 又は Er のいずれか 1 種又は 2 種以上の希土類元素からなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体。
5. 電荷補償元素は、Bi、Nb、Sb、Ta 又は V のいずれか 1 種又は 2 種以上からなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体。
6. 第1中間層中の固溶体形成元素は、金属含有量で 5~60mol%であることを特徴とする請求項 1、2 又は 4 いずれか 1 項記載の希土類系酸化超電導体。
7. 第2中間層中の電荷補償元素は、金属含有量で 5~60mol%であることを特徴とする請求項 1、4、5 又は 6 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体。
8. 第2中間層中の固溶体形成元素と電荷補償元素の総和は、金属含有量で 5~60mol%であることを特徴とする請求項 2、4、5 又は 6 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体。

9. 中間層中の固溶体形成元素と電荷補償元素の総和は、金属含有量で 5～60mol%であることを特徴とする請求項 3、4 又は 5 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体。

10. 固溶体形成元素に対する電荷補償元素のモル比は、電荷補償元素／固溶体形成元素≤1.2 であることを特徴とする請求項 8 又は 9 記載の希土類系酸化物超電導体。

11. 金属基板は、2 軸配向性の金属基板であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体。

12. 金属基板の表面上に、セリウムの有機金属酸塩及びセリウムと固溶体を形成する (Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La 又は Er) から選択されたいずれか 1 種又は 2 種以上の固溶体形成元素の有機金属酸塩からなる混合溶液を塗布後仮焼して第 1 塗布層を形成した後、この第 1 塗布層上にセリウムの有機金属酸塩及びセリウムと前記固溶体形成元素のそれぞれのイオンの電子価数の相違による電荷の不整合を補償する (Bi、Nb、Sb、Ta 又は V) から選択された 15 いずれか 1 種又は 2 種以上の電荷補償元素の有機金属酸塩からなる混合溶液を塗布して第 2 塗布層を形成し、次いで 0.1Pa～大気圧未満の圧力範囲及び 900～1200°C の温度範囲の還元性雰囲気中で熱処理を施して中間層を形成した後、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成することを特徴とする希土類系酸化物超電導体の製造方法。

13. 第 1 塗布層中の固溶体形成元素又は第 2 塗布層中の電荷補償元素は、それぞれ金属含有量で 5～60mol%であることを特徴とする請求項 12 記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

14. 金属基板の表面上に、セリウムの有機金属酸塩及びセリウムと固溶体を形成する (Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La 又は Er) から選択されたいずれか 1 種又は 2 種以上の固溶体形成元素の有機金属酸塩からなる混合溶液を塗布後仮焼して第 1 塗布層を形成した後、この第 1 塗布層上にセリウムの有機金属酸塩、前記固溶体形成元素の 1 種又は 2 種以上の有機金属酸塩及びセリウムと前記固溶体形成元素のそれぞれのイオンの電子価数の相違による電荷の不整合を補償する (Bi、Nb、Sb、Ta 又は V) から選択されたいずれか 1 種又は 2 種

以上の電荷補償元素の有機金属酸塩からなる混合溶液を塗布して第2塗布層を形成し、次いで0.1Pa～大気圧未満の圧力範囲及び900～1200°Cの温度範囲の還元性雰囲気中で熱処理を施して中間層を形成した後、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成することを特徴とする希土類系酸化物超電導体の製造方法。

5 15. 第1中間層中の固溶体形成元素又は第2塗布層中の固溶体形成元素及び電荷補償元素の総和は、それぞれ金属含有量で5～60mol%であることを特徴とする請求項14記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

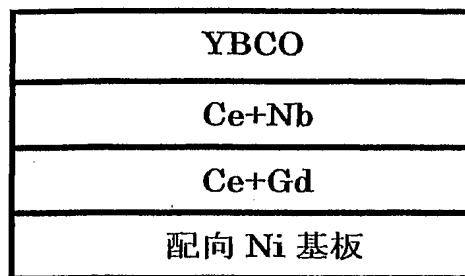
16. 金属基板の表面上に、セリウムの有機金属酸塩、セリウムと固溶体を形成する(Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La又はEr)から選択されたいずれか1種又は2種以上の固溶体形成元素の有機金属酸塩及びセリウムと前記固溶体形成元素のそれぞれのイオンの電子価数の相違による電荷の不整合を補償する(Bi、Nb、Sb、Ta又はV)から選択されたいずれか1種又は2種以上の電荷補償元素の有機金属酸塩からなる混合溶液を塗布した後、0.1Pa～大気圧未満の圧力範囲及び900～1200°Cの温度範囲の還元性雰囲気中で熱処理を施して中間層を形成し、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成することを特徴とする希土類系酸化物超電導体の製造方法。

17. 中間層中の固溶体形成元素及び電荷補償元素の総和は、金属含有量で5～60mol%であることを特徴とする請求項16記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

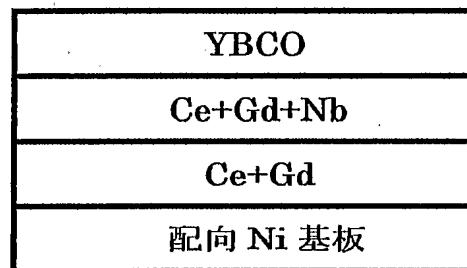
20 18. 中間層は、10～500Paの圧力範囲及び950～1150°Cの温度範囲の還元性雰囲気中での焼成により形成されることを特徴とする請求項12乃至17いずれか1項記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

1 / 3

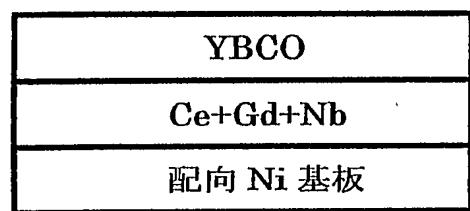
第 1 図



第 2 図

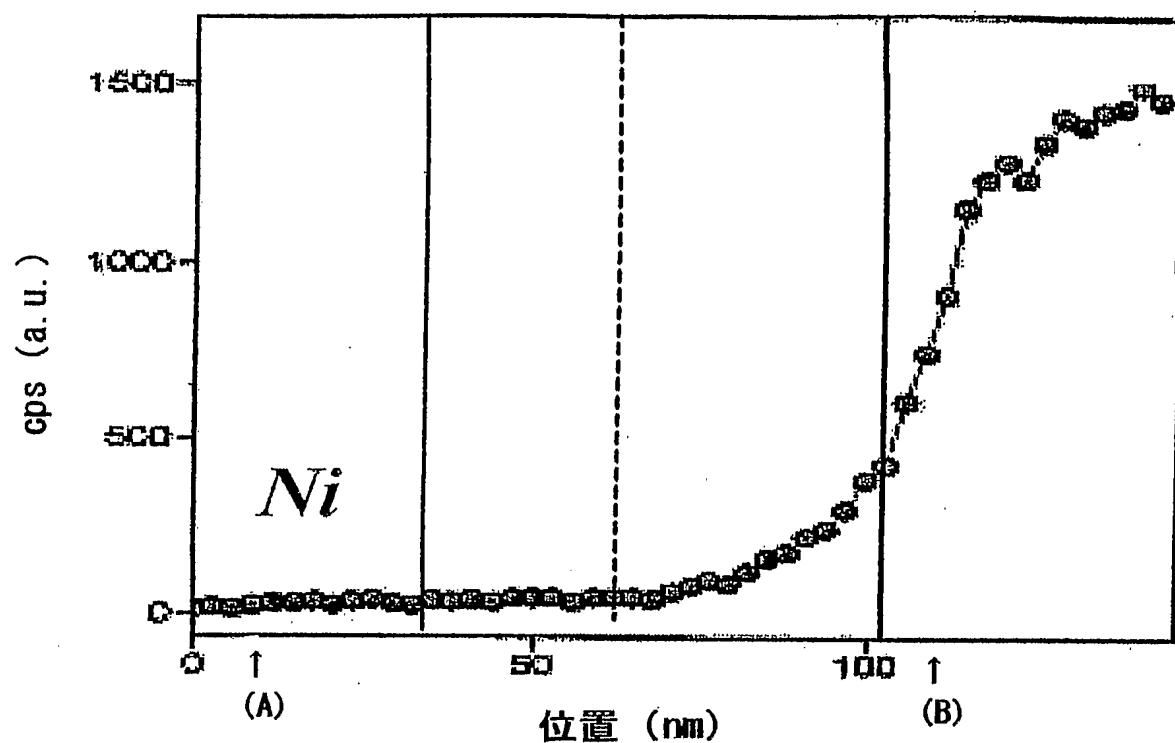


第 3 図

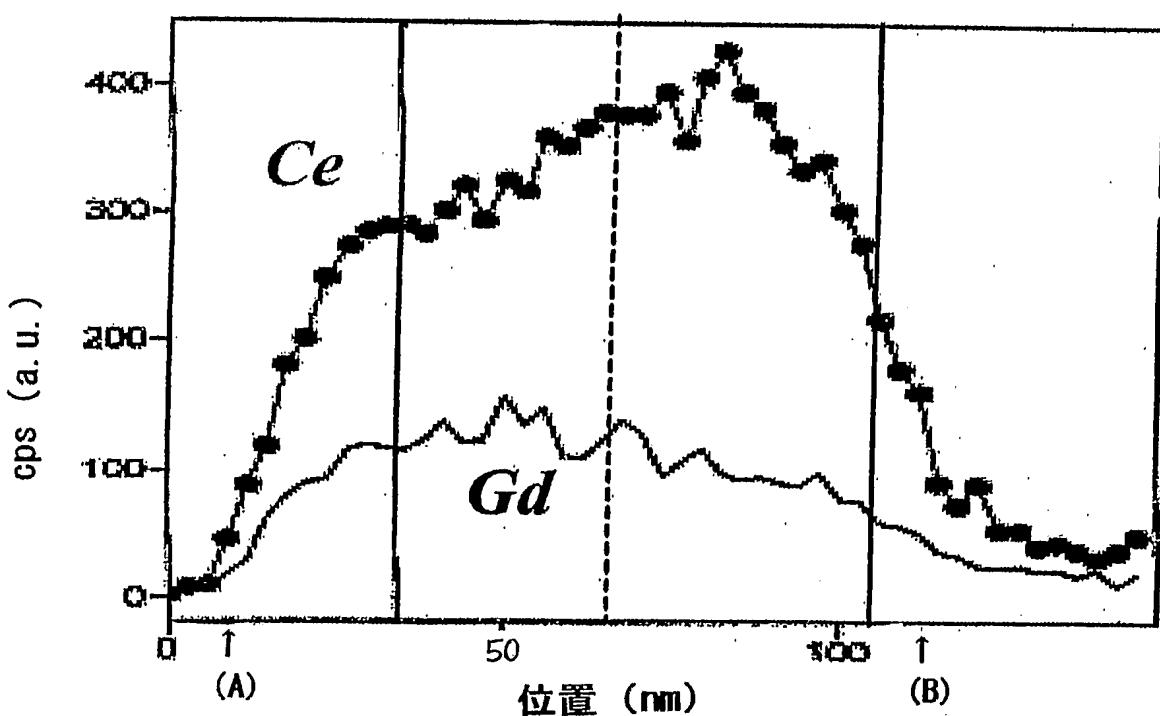


2 / 3

第 4 図

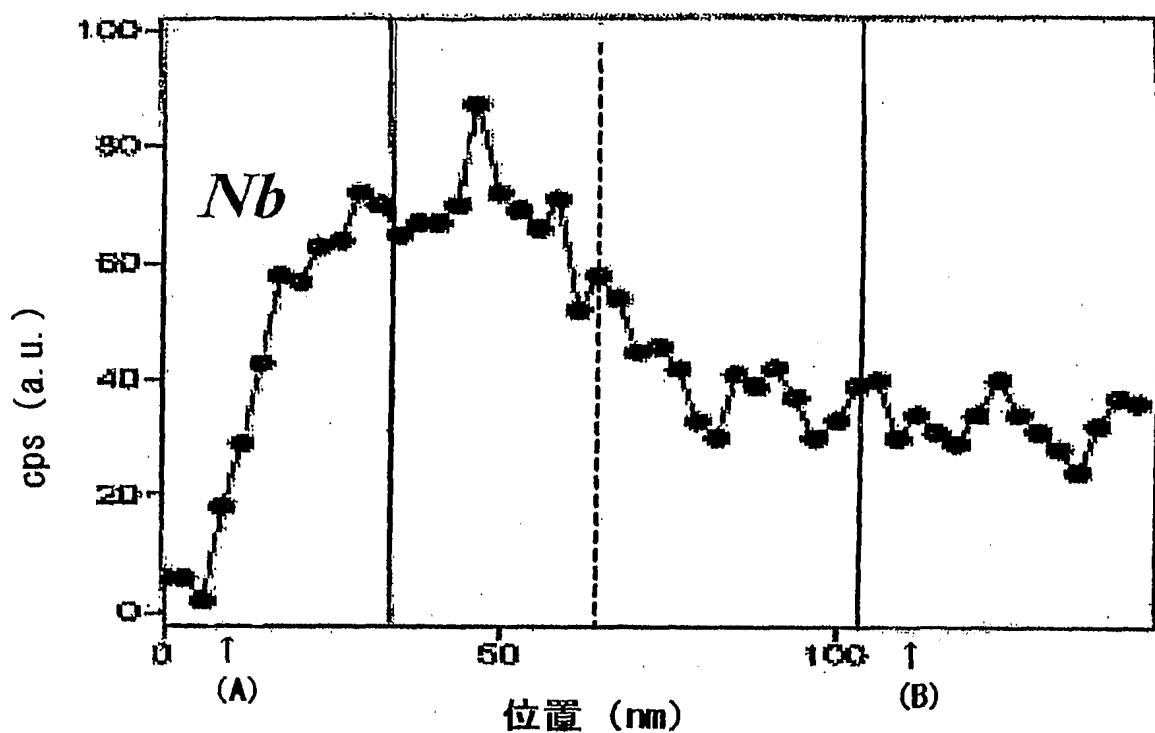


第 5 図



3 / 3

第 6 図



第VIII欄 (v) 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

申立ては実施細則第215号に規定する標準文言を使用して作成しなければならない。第IV欄と同欄(i)～(iv)の備考の総論部分、及び本頁に特有の事項について第IV欄(v)の備考を参照。この欄を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)）

本國際出願に関し、

昭和電線電纜株式会社は、本國際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。

- (i) 開示の種類
 - (a) 予稿集
 - (b) 予稿集
 - (c) 予稿集
 - (d) 予稿集
 - (e) 予稿集
 - (f) 予稿集

- (ii) 開示の日付
 - (a) 12.09.03
 - (b) 15.09.03
 - (c) 08.10.03、09.10.03、10.10.03、
11.10.03、12.10.03、13.10.03
 - (d) 27.10.03、28.10.03、29.10.03
 - (e) 27.10.03、28.10.03、29.10.03
 - (f) 31.10.03、01.11.03、02.11.03

- (iii) 開示の名称
 - (a) International Workshop on Coated Conductors for Application CCA 2003 予稿集
 - (b) 6th European Conference on Applied Superconductivity 予稿集
 - (c) IUMRS-ICAM 2003 予稿集
 - (d) ISS 2003 予稿集
 - (e) ISS 2003 予稿集
 - (f) 11th JAPAN-US Workshop on High-Tc Superconductors 予稿集

(v) 本申立ては、すべての指定国のためになされたものである。



この申立ての続葉として「第IV欄(v)の続き」がある

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01B12/06, H01B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B12/06, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Yasuo TAKAHASHI et al., "MOD-ho o Mochiita YBCO Senzaiyo Chukanso no Kaihatsu", Dai 69	2-11, 14-15, 16-18
A	Kai 2003 Nendo Shuki Meeting on Cryogenics and Superconductivity, Shadan Hojin Teion Kogaku Kyokai, 03 December, 2003 (03.12.03), page 21	1, 12-13
A	JP 2002-203439 A (International Superconductivity Technology Center), 19 July, 2002 (19.17.02), Full text (Family: none)	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2004 (08.06.04)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003264

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order for a group of inventions claimed in claims to satisfy the requirement of unity of invention, there must be "special technical features" for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

In this connection, the technical matter recited in claims 2 to 5 cannot be "special technical features" because in, for example, prior art reference: Yasuo TAKAHASHI et al., "MOD-ho o Mochiita YBCO Senzaiyo Chukanso no Kaihatsu", Dai 69 Kai 2003 Nendo Shuki Meeting on Cryogenics Superconductivity, Shadan Hojin Teion Kogaku Kyokai, 03 December, 2003 (03.12.03), page 21, (continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003264

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

there is described a wire rod obtained by forming a film of Ce-Gd-(Nb)-O of varied composition ratio as MOD interlayer on an oriented Ni tape and subsequently forming a film of YBCO in accordance with the TFA-MOD process.

Therefore, the inventions claimed in the claims of this international application do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1⁷ H01B12/06 H01B13/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1⁷ H01B12/06 H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	高橋保夫他, MOD法を用いたYBCO線材用中間層の開発, 第69回2003年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集, 社団法人低温工学協会, 2003. 12. 03, p. 21	2-11, 14-15, 16-18
A		1, 12-13
A	JP 2002-203439 A (財団法人国際超電導産業技術研究センター) 2002. 07. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-18

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

青木千歌子

4 X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を单一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

そして、請求の範囲2乃至5に記載された技術事項は、例えば先行技術文献、高橋保夫他、MOD法を用いたYBCO線材用中間層の開発、第69回2003年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集、社団法人低温工学協会、2003.12.03, p. 21に、配向Niテープ上にMOD中間層として種々の組成比を持つCe-Gd-(Nb)-Oを成膜し、TFA-MOD法によりYBCO膜を成膜して得られる線材について記載されているから、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

よって、この国際出願の請求の範囲に記載の発明は発明の単一性の要件を満足しない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。